

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Vanja Rukavina

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKOG INŽENJERSTVA

Vanja Rukavina

**DRVNA VLAKNA U CEMENTNOM KOMPOZITU**  
**WOOD FIBER - CEMENT COMPOSITE**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos

Članovi ispitnog povjerenstva:  
izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos  
izv. prof. dr. sc. Juraj Šipušić  
prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

Zagreb, rujan 2016.

# Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Portland cement .....	2
2.1.Proizvodnja portland cementa .....	3
2.2 Svojstva cementnih materijala.....	7
3. Drvna vlakna.....	7
3.1. Vrsta vlakana .....	9
3.2.Veze drvna vlakna - cement .....	13
3.3.Mehanička svojstva .....	14
3.2.1. Savojna čvrstoća i žilavost.....	15
3.3.2. Utjecaj izbjeljivanja .....	18
3.3.3. Utjecaj vlage .....	19
4. Zaključak.....	21
5. Literatura: .....	22

**Sažetak:**

Glavni zadatak graditeljstva je održivost te se nastoje sve više koristiti održivi građevinski materijali izrađeni od obnovljivih izvora među koje spadaju i drvena vlakna. Upravo iz tih razloga, cement se pojačava drvnim vlaknima kako bi mu se poboljšala mehanička svojstva.

Cementni kompoziti s drvnim vlaknima su posebni po svojim strukturnim i izolacijskim svojstvima, kao i zbog dimenzijske stabilnosti, ekonomskih faktora i otpornosti na smanjenje kakvoće uslijed djelovanja okoline.

Drvena vlakna se vežu sa cementnom matricom tijekom hidratacije cementa i imaju znatan utjecaj na savojnu čvrstoću i žilavost nastalog kompozita .

Ovisno o načinu dobivanja drvnih vlakana i njihovom tretiranju, moguće je dodatno poboljšati svojstva kompozita.

Vlakna su osjetljiva na promjenu vlage te njenim povećanjem gube krutost i postaju rastezljiva.

***Ključne riječi:*** portland cement, drvena vlakna, cementni kompoziti, savojna čvrstoća, žilavost

## ***Wood fiber - cement composite***

### **Summary**

The main task of construction is sustainability and because of that there is a constant try to use sustainable building materials, among which wood fibers are included. For these reasons, cement is reinforced with wood fibers to improve its mechanical properties.

Wood fiber-cement composites are special for their structural and insulation properties, as for their dimensional stability, economic factors and environmental degradation.

Wood fibers are bonded with the cement matrix during hydration of cement and have a significant effect on the flexural strength and toughness of the resulting composites.

Depending on the method of obtaining wood fibers and their treatment, it is possible to further improve the properties of the composite.

The fibers are sensitive to humidity and with the increase of it, the fibers lose their stiffness and become more ductile.

***Key words:*** portland cement, wood fibers, cement composites, tensile strength, toughness

# 1. Uvod

U današnje vrijeme, jedan od glavnih izazova graditeljstva je poboljšanje održivosti.[1] Kako dolazi do sve većeg rasta urbanih središta te povećanja energetske i logističkih troškova, javlja se potreba za pronalaženjem alternativnih održivih građevinskih materijala izrađenih od obnovljivih izvora. [2]

Sve je veći interes u proizvodnji cementnih kompozita privuklo korištenje drvnih vlakana kao obnovljivih izvora. Do toga je došlo iz dva razloga. Za početak, biljna vlakna imaju mnogo prednosti naspram sintetskih vlakana. Osim što su niske gustoće i niske cijene, imaju odličnu specifičnu čvrstoću i visoku specifičnu krutost, obnovljivi su i biorazgradivi, energetski su učinkoviti, ekonomični i ekološki. S druge strane, tijekom posljednjih desetljeća, većina razvijenih zemalja zabranjuje upotrebu azbesta u građevinskim materijalima zbog njegovog štetnog djelovanja na ljudsko zdravlje. Ali, usprkos tomu, općenito se sve više nastoje zamijeniti umjetna vlakna (staklo, karbonska vlakna) prirodnim vlaknima. [1,3]

Posebno je privlačna potencijalna upotreba prirodnih vlakana u zemljama u razvitku i zemljama koje imaju velik broj stanovnika, a nalaze se na području čestih prirodnih katastrofa. U tom slučaju, moguće je iskoristiti vlakna dobivena iz tropskih biljaka, posebno iz brzorastućih vrsta te iz poljoprivrednog otpada koji trenutno ima ograničenu ekonomsku vrijednost.

Posljednjih 100 godina, u Europi i Sjedinjenim Američkim Državama se koriste ploče cementnih kompozita s drvnim vlaknima za razne stambene dijelove. Komercijalna primjena ovih kompozita je za proizvodnju tankih ploča, uključujući krovne pokrivače, fasade, vanjske zidove, lučne svodove. Njihova je prednost u tome što imaju iznimnu izdržljivost, dimenzijsku stabilnost, žilavost, nezapaljive su i dobar su akustični i toplinski izolator, otporne su na biološku razgradnju, moguća je brza proizvodnja s niskim troškovima. [2,4]

U ovom radu, predstaviti će se svojstva cementnih kompozita ojačanih drvnim vlaknima kao i ovisnost istih o različitim načinima obrade i podrijetlu drvnih vlakana.

## 2. Portland cement

Još u starom Egiptu, antičkoj Grčkoj, Rimskom Carstvu, koristio se prirodni cement kao vezivno vlakno. Riječ cement dolazi od latinskih riječi *caedere* što znači lomiti i *lapidem* što znači kamen. Godine 1824. je britanski klesar, Joseph Aspdin, izumio portland cement tako da je u svojoj kuhinji zagrijavao mješavinu gline i vapnenca koja se stvrdnula dodatkom vode. On je cementu ujedno i dao ime portland cement prema visokokvalitetnom vapnencu iz Portlanda u Engleskoj. Prvi američki patent za portland cement je registrirao David Saylor 1871. godine, a 1877. je dobivena prva standardna specifikacija koja je objedinila sastojke, proizvodne procese i svojstva materijala. [5,6]

Američka normatizacijska specifikacija za obični portland cement je ASTM C 150-94. Prema njoj: „Portland-cement je hidraulički cement proizveden mljevenjem u prah klinkera, koji se sastoji uglavnom od hidrauličkih silikata, a obično sadrži jedan ili više oblika kalcijeva sulfata dodanih u tijeku meljave.“

U Hrvatskoj, norma za portland cement je HRN EN 197-1 :

„Cement je hidraulično vezivo, tj. fino mljeven anorganski materijal koji pomiješan s vodom tvori pastu, koja se hidratacijskim reakcijama i procesima vezuje i očvršćuje i koja nakon očvršćivanja zadržava čvrstoću i stabilnost i pod vodom.“ [7]

Cement se prema svom mineralnom sastavu dijeli na:

- Silikatni cement
  - Čist portland cement
  - Portland cement sa dodacima
  - Pucolanski cement
  - Metalurški cement
  - Miješani cement
  - Bijeli cement
- Aluminatni cement

Tablica 1. Tipična svojstva i zahtjevi norme HRN EN 197-1 za običan portland cement [7]

TIPIČNA SVOJSTVA		ZAHTJEVI NORME
Gubitak žarenjem	$2,5 \pm 0,5\%$	$\leq 5,0$
Netopivi ostatak	$0,20 \pm 0,10\%$	$\leq 5,0$
$\leq 4,0$	$\leq 4,0$	$\leq 4,0$
Kloridi	$0,01\%$	$\leq 0,1$
Postojanost volumena (LeChatelier)	1 mm	$\leq 10$
Vrijeme vezivanja* (početak)	$175 \pm 25$ min	$\geq 60$
Rana čvrstoća (2 dana)	$31 \pm 2$ MPa	$\geq 20$
Normirana čvrstoća (28 dana)	$54 \pm 2$ MPa	$\geq 42,5; \leq 62,5$
TIPIČAN SASTAV		ZAHTJEVI NORME
Klinker (K) + gips (G)	95-100%	95-100
Sporedni sastojci	0-5%	0-5

\*pri temperaturi od 20°C

## 2.1. Proizvodnja portland cementa

U proizvodnji cementa, pomno se kontrolira kemijska kombinacija kalcija, silicija, aluminijska, željeza i ostalih sastojaka. Uobičajene mineralne sirovine koje se koriste su vapnenac, školjke, krede ili lapor te škriljevac, glina, troska iz visoke peći, kvarcni pijesak, željezne rude i tako dalje. [8]

Ovisno o vrsti i svojstvima cementa koji se proizvodi, potrebno je osigurati sirovine koje su izvor minerala potrebnih za formiranje klinkera ili aditiva koji se dodaju pri meljavi klinkera.

Najčešći način proizvodnje portland cementa je suhom metodom. Prvo je potrebno eksploatirati mineralne sirovine, uglavnom vapnenac, gline i ostale minerale koji zatim prolaze kroz drobilice. Potrebne su i kemijske analize kojima se dobivaju podaci o raspodjeli kemijskog sastava stijenske mase. S time se osigurava ujednačeni kemijski sastav mineralnih sirovina važan za kvalitetu i svojstva cementa. Nakon toga se homogenizirani i granulometrijski obrađeni materijal, u kombinaciji s ostalim sirovinama, odvodi u cementne peći u kojima nastaje klinker. Klinker nastaje iz kalcijevih silikata, kalcijevih aluminata i



kalcijevih aluminoferita. Iz ovih spojeva nastaju 4 najzastupljenija minerala u klinkeru, a to su alit, belit, aluminat i ferit koji su zapravo kombinacija kalcijeva oksida ( $\text{CaO}$ ), silicijev dioksida ( $\text{SiO}_2$ ), aluminijeva oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), i željezovog oksida ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), što je i prikazano u tablici 2. Minerali klinkera su „onečišćeni“, to jest nisu čisti kemijski spojevi, već ugradnjom stranih, izomorfnih iona nastaju supstituirane faze. Kako bi se istaknula razlika između čistih spojeva i minerala klinkera, umjesto oznaka  $\text{C}_3\text{S}$  i  $\text{C}_2\text{S}$  se koriste nazivi alit i belit.[6,8]

Tablica 2. Četiri osnovna minerala koja tvore klinker

NAZIV MINERALA	PRIBLIŽNA KEMIJSKA FORMULA	ZAPIS U OBLIKU OKSIDA	ZAPIS U KEMIJI CEMENTA	UDIO U PORTLAD KLINKERU [%]
<b>ALIT</b>	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ trikalcijev silikat	$3\text{CaO} \times \text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$	45 - 75
<b>BELIT</b>	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ dikalcijev silikat	$2\text{CaO} \times \text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$	7 - 32
<b>ALUMINAT</b>	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ trikalcijevaluminat	$3\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$	0 - 13
<b>FERIT</b>	$2(\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5)$ tetrakalcijevalumino-ferit	$4\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$	0 - 18

Četiri osnovna minerala koja tvore klinker (tablica 2) i dodaci cementu izravno utječu na svojstva betona u daljnjoj primjeni.

Alit,  $\text{C}_3\text{S}$  s primjesama, je najzastupljeniji mineral silikatnog klinkera. Nastaje reakcijom  $\text{C}_2\text{S}$  i  $\text{CaO}$  na temperaturama višim od  $1250^\circ\text{C}$ . On brzo razvija čvrstoću tokom prvih 7 dana i najviše doprinosi konačnoj čvrstoći cementa.

Belit,  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ , je drugi najzastupljeniji mineral silikatnog klinkera. Jednoliko pridonosi razvoju čvrstoće tijekom prvih 28 dana, a zatim postaje glavni nosilac prirasta čvrstoće. Iako se pojavljuju 4 modifikacije, vezivna svojstva ima samo  $\beta$  modifikacija i ona nastaje naglim hlađenjem klinkera.

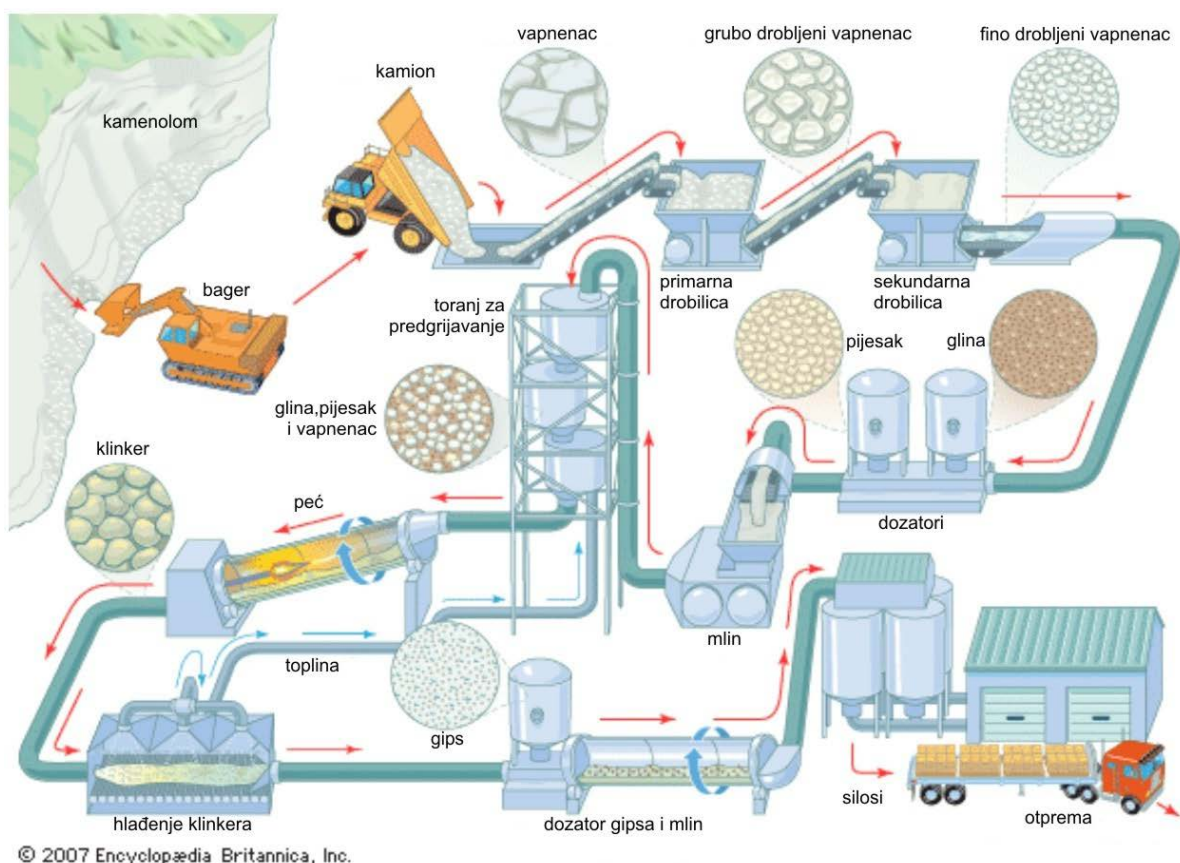
Trikalcijaluminat ili aluminatna faza,  $\text{C}_3\text{A}$ , se može pojaviti i u kristalnom i amorfnom obliku. Vrlo brzo hidratizira, stoga se u cement dodaju sulfati (gips) koji usporavaju reakciju hidratacije i omogućavaju obradivost betona. Kristalni oblik kristalizira bez obzira na sulfate te je nepoželjan u cementu, a amorfni oblik se dobiva naglim hlađenjem klinkera.

Ferit ili feritna faza,  $C_4AF$ , daje različite hidrate i ujednačeno pridonosi razvoju čvrstoće u svim periodama i nije bitna za konačnu čvrstoću.

Glavna funkcija aluminatne i alumo-feritne faze je sniženje temperature pojave taline, pa se oni nazivaju još i talitelji. Podešavanjem sastava klinkera mogu se regulirati otpornosti na agresivne uvjete, ali i druga svojstva. Tako će cement s manjim udjelom alita i aluminatne faze imati nižu toplinu hidratacije, a s više alita će postići veću ranu čvrstoću.

Čisti portland cement se sastoji od minerala klinkera i dodatka gipsa. Sastavom sirovine se mogu regulirati udjeli glavnih minerala u klinkeru, a s time i svojstva, te se mogu proizvesti cementi s ranom čvrstoćom, niskom toplinom hidratacije ili otpornošću na sulfate i kiseline. Kako bi se mu se pospješila svojstva, dodaju mu se razni anorganski dodaci poput ubrzivača, usporivača, aeranata, dodataka protiv smrzavanja i tako dalje.

Osim čistog portland cementa u građevinarstvu se upotrebljava i potrland cement s dodacima. Kao dodaci se koriste  $SiO_2$  prašina, leteći pepeli, punila. [6]



Slika 1. Proces proizvodnje portland cementa [6]

U tablici 3 je prikazan kemijski sastav triju sirovina čijim se miješanjem u određenim omjerima dobiva tipičan sastav sirovine za klinker portland cementa.

Tablica 3. Prikaz kemijskog sastava sirovina za portlandskiklinker

<i>Mineral</i>	<i>Vapnenac</i>	<i>Lapor</i>	<i>Boksit</i>	<i>Udio u miješanoj sirovini, [%]</i>
<b><i>SiO<sub>2</sub></i></b>	0,77	30,51	14,61	13,58
<b><i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i></b>	0,26	3,60	50,81	3,87
<b><i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i></b>	0,3	2,24	20,04	1,83
<b><i>CaO</i></b>	54,09	32,00	0,35	42,45(76,5 CaCO <sub>3</sub> )
<b><i>MgO</i></b>	0,91	1,08	-	1,27
<b><i>TiO<sub>2</sub></i></b>	-	-	2,10	0,18

Lapori su sedimentne stijene koje sadrže glinovite minerale (20-80%) i kalcit (80-20%) te su dobar izvor CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> i ostalih oksida. U prirodi je moguće naći lapor koji sadrži optimalan omjer kalcita i ostalih minerala, te se klinker portland cementa iz takvih minerala proizvodi bez dodatnih sirovina. Iako su vapnenac i lapor sličnog sastava, zbog većeg udjela glinovitih minerala kod lapora je smanjena količina kalcijeva karbonata, što utječe na njegova obradiva i primjenska svojstva. Zbog toga se lapor najčešće koristi kao dodatak vapnencu, sa značajnim udjelom silicijeva dioksida, aluminijske oksida i željezova oksida.

Ako se proizvode cementi posebnih svojstava ili su primarne sirovine nedovoljne kvalitete, potrebno je kombinirati sirovine kako bi se postigao željen sastav. Gline i pijesci sadrže veliki udio SiO<sub>2</sub>, boksit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a rude željeza Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Glina je teško zamjenjiv sastojak u proizvodnji cementa. Najbitnije vrste gline su kaolinske gline, montmorilonitske gline, alkalijske gline i glinasti tinjci, a sve sadrže aluminosilikate s ugrađenim OH<sup>-</sup> skupinama i molekulama vode, te značajnim količinama željezovog oksida, željeznog sulfida, kvarca, kalcijeva karbonata i raznih bitnih alkalija.

Gips je također česta sirovina u proizvodnji cementa, međutim ne sudjeluje u reakcijama tvorbe klinkera u peći, već se dodaje pri mljevenju klinkera, a za svrhu ima reguliranje vremena vezivanja cementa, tj. usporenje (retardant).

Talionička troska, leteći pepeo i silicijska prašina čine industrijski otpad kojim je moguće

regulirati svojstva cementa. Osim toga, prednost njihovog korištenja je očuvanje okoliša, jer se porastom svjetske proizvodnje cementa koristi sve više energije i otpušta u atmosferu CO<sub>2</sub> dobiven kalcinacijom. Ovi materijali su sličnih svojstava klinkeru te mogu poslužiti kao zamjena za isti. Na taj način se postiže ušteda energije i sirovina te manje emisije štetnih plinova.[6]

## **2.2. Svojstva cementnih materijala**

Iako se cement upotrebljava još od vremena Rimljana, tek je 20-ih godina 20. stoljeća američki istraživač Duff Abrams definirao utjecaj odnosa vode, cementa, šljunka i pijeska na konačna svojstva samog veziva. S time je postavio jedan od najbitnijih zakona u tehnologiji proizvodnje cementa, a taj zakon kaže da je čvrstoća stvrdnutog cementa proporcionalna omjeru vode i cementa. Dakle, ukoliko se cementnoj smjesi dodaje više vode kako bi se olakšala obrada, moguć je negativan utjecaj na čvrstoću konačnog materijala.

Ako se obrati pozornost na reološka svojstva cementa, vidljivo je kako ga se može smatrati i krutinom i tekućinom. On je u nestvrdnutom stanju naizgled čvrst i krut materijal, međutim ako se na njega djeluje nekom vanjskom silom, ponaša se sličnije tekućini. Stoga ga se smatra fluidom koji popušta pod pritiskom[6].

## **3. Drvna vlakna**

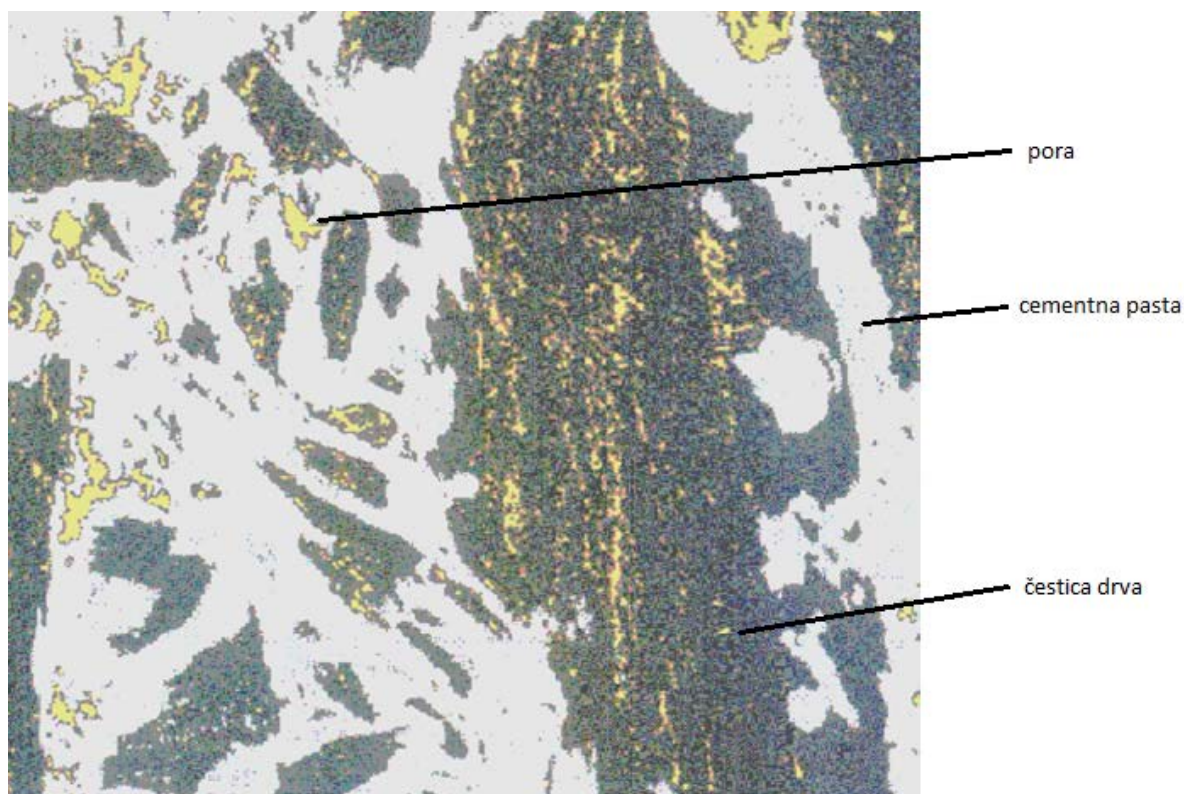
Kod proizvoda cementa i betona zapažene su slabosti u naprezanju i nedostatak čvrstoće što dovodi do ranog pucanja pod udarnim opterećenjem ili toplinskim šokom. Ovaj problem se može riješiti ojačanjem cementa vlaknima.

Celuloza je jedna od vrsta vlakana korištenih u izradi cementnih vezivnih materijala. Cementni kompoziti ojačani celuloznim vlaknima omogućuju željenu dugovječnost, otpornost na vatru kao i visoke karakteristike čvrstoće i žilavosti stoga se celulozna vlakna dobivena iz meke ili tvrde drvne građe nude kao vrlo isplativo sredstvo za pojačanje cementnih proizvoda. Industrijski razvoj tog područja je usmjeren na korištenje kemijskog (kraft) mekog vlakna, mada su se i druge vrste vlakana, kao na primjer vlakna (kraft) tvrde drvne građe ili termomehanička pulpa, pokazale kao zadovoljavajuće u cementnim kompozitima.

Drvena vlakna posjeduju odgovarajuću krutost, čvrstoću i sposobnost vezanja za cementne matrice te znatno poboljšanje njihove savojne čvrstoće, žilavosti i otpornosti na udarce. Do ovih poboljšanja dolazi jer celulozna vlakna zadržavaju širenje pukotina u lomljivim cementnim vezama.

Drvena vlakna imaju poželjnu tehničku kvalitetu i relativno nisku cijenu te nemaju nepoželjan utjecaj na ljudsko zdravlje. Zbog toga su se počela koristiti kao zamjena za štetna azbestna vlakna.

Cementni kompoziti pojačani celuloznim vlaknima su vrlo osjetljivi na učinke vlage. Zasićeni kompoziti imaju znatno povećana svojstva otpornosti, dok se otpornost savijanja smanjuje tijekom vlaženja. Oni pružaju poželjnu dimenzijsku stabilnost i trajnost, a prilikom starenja ovi kompoziti zapravo dobiju snagu i krutost, ali je moguće gubljenje duktilnosti tijekom vremena[9].



*Slika 2. Struktura drvo – cementnog kompozita [10]*

### **3.1. Vrsta vlakana**

Klasifikacija i svojstva prirodnih vlakana za pojačavanje cementa se temelje na njihovoj morfologiji i podijeljena su u 4 kategorije: deblo, list, stijenka i drvo.

Matična vlakna su dobivena iz stabljike biljaka, a procesom poznatim kao močenje se uklanjaju tvari koje ih okružuju kombiniranim djelovanjem bakterija i vlage. Ovaj postupak se provodi u spremnicima grijane vode, mada je moguće korištenje i jednostavnijeg oblika obrade kada se stabljike prostiru po tlu te se prepušta bakterijama, suncu, rosi i zraku otapanje materijala koji okružuje vlakna. Proces završava sušenjem vlakana, a najbolja vlakna se najčešće koriste u obliku snopova ili niti.

Vlakna lišća su dobivena iz lišća biljaka postupkom u kojem se list zdrobi i struganjem mu se uklone vlakna, nakon čega slijedi sušenje. Takva vlakna su obično teža, kruća i grublje teksture u odnosu na ona dobivena iz stabljike. Ona listu daju čvrstoću i krutost te podržavaju žilice za odvod vode. Okružena su staničnim tkivima i ostalim tvarima koje se odvajaju od njih prilikom obrade lista.

Površinska vlakna su jednostanična vlakna na površini stabljike, voća i sjemenki biljaka. U ovu grupu spadaju pamuk i kokos, uz to da se kokosova vlakna često koriste kao površinska grupa za pojačanje cementa. Kokosova vlakna se dobivaju iz ljuske koja okružuje maticu kokosa tako da se ljuska namače u vodi, omekša se i nakon toga se šiljcima odvaja na duga, gruba vlakna. Duža vlakna se ispiru, čiste, suše i oblikuju u klupka za daljnju proizvodnju.

Drvena (celulozna) vlakna su relativno kratka i nefleksibilna, ali jaka i kvalitetnija tijekom duljeg starenja u cementnom okruženju. Piljevina se obrađuje u različitim otopinama i podvrgava se mehaničkim postupcima obrade kako bi se izdvojila celulozna vlakna dobre kvalitete u obliku pulpe. Celulozna pulpna vlakna se zatim ugrađuju u tanke ploče kompozita u različitim industrijskim procesima, pri čemu sadržaj vlakana može biti 10% i više. Drvena vlakna dobivena od bambusa ili šećerne trske koriste se za dobivanje cementnih komponenata nižih cijena. Ova vlakna se dobivaju drobljenjem biljke pomoću valjaka, a kod šećerne trske je potrebno dodatno ukloniti šećer. Postoji poseban interes za pojačanje bambusom koji se, nakon prikladne obrade, može koristiti u obliku vlakana ili šipki za pojačanje.

Tablica 4. Svojstva prirodnih vlakana [11]

Svojstvo	Juta	Sisal	Kokos	Šećerna trska	Otpad šećerne trske
Čvrstoća vlakna (MPa)	250-350	280-750	120-200	170-290	20
Modul elastičnosti (GPa)	26-32	13-26	19-26	15-29	1,7
Istezanje pri lomu (%)	1,5-1,9	3-5	10-25	---	---
Promjer vlakana (mm)	0,1-0,2	---	0,1-0,4	0,2-0,4	0,24
Dužina vlakana (mm)	1800-3000	---	50-350	50-300	---
Apsorcija vode (%)	---	60-70	130-180	70-75	78,5

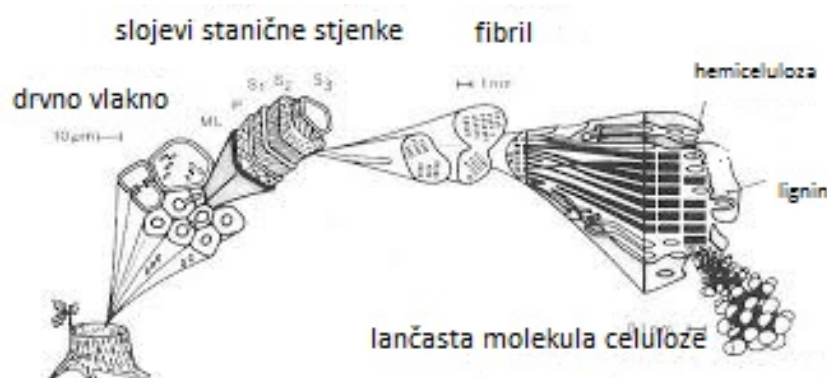
Gledajući ove različite vrste vlakana, potrebno je napomenuti da im je mikrostruktura dosta kompleksna, odnosno da se vlakna sastoje od mnogo stanica (slika 3).



Slika 3. Poprečni presjek sisal vlakna [11]

Struktura pojedine drvene stanice je prikazana na slici 4 i sastoji se od slojevite fibrile koja čini zid vlakna. Orijentacija fibrila u svakom sloju zida je različita. One se, uglavnom, sastoje od

dugih, orijentiranih molekula celuloze. Druge komponente stanične stjenke, hemiceluloza i lignin, nalaze se uglavnom u središnjoj lameli koja spaja pojedinačna stanična vlakna zajedno[11].



Slika 4. Struktura drvene stanice

Za formiranje cementnih kompozita s drvnim vlaknima se koriste sekundarna drvena vlakna iz recikliranog papira i papirnatih proizvoda. Iz stanica kemijski obrađenih drvnih vlakana iz mekog i tvrdog drva, koja se koriste u proizvodnji papira, uklonjena je većina hemiceluloze i lignina te u staničnoj stjenki ostaje primarni kemijski sastavni dio – celuloza[12].

Svojstva celulozne pulpe uklonjene iz drva ovise o postupku pripreme pulpe, koji se može temeljiti na kemijskoj obradi, mehaničkoj obradi ili kombinacije jedne i druge. Dvije krajnosti obrade pulpe su:

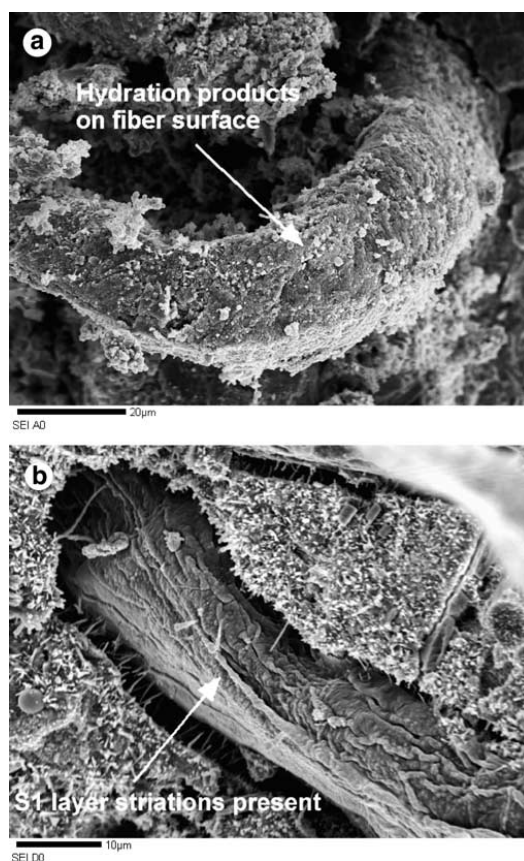
1. Potpuno kemijski (kraft) proces koji ima niski prinos (~45%) i rezultira urušenim, vrpčastim vlaknima
2. Visokotemperaturni termodinamički proces (TMP) koji pruža visok prinos (~90%) i neurušena vlakna u obliku štapića te pomoću kojeg se dobije termodinamička pulpa

TMP postupak se provodi na temperaturama višim od temperature prijelaza lignina, a obrađena vlakna su obložena ligninom. U kraft procesu se lignin, koji ima negativan utjecaj na čvrstoću i boju celuloznog vlakna, uklanja. Ovisno o konačnoj primjeni, moguće je dobiti nekoliko vrsta kraft pulpe, s tim da neizbijeljene vrste sadrže najviše lignina[11].



Lignin je neugljikohidratni polifenolni polimer, glavni sastojak drva (15-35%), koji poput plastike ili cementa povezuje celulozna vlakna u vrlo čvrstu izvanstraničnu strukturu[19]. Obično, neizbijeljena vlakna se sastoje od 65-75% celuloze, 17-23% hemiceluloze i 3-8% lignina, a izbijeljena kraft vlakna sadrže 70-80% celuloze i 20-30% hemiceluloze po masi.

Uklanjanjem lignina iz vlakana bi se trebala pojačati veza između vlakana i cementa. Fizički, gubitak lignina može rezultirati otvorenijim ili grubljim površinama vlakana, čime se povećava fizičko vezivanje s cementnom pastom. S kemijskog gledišta, lignin usporava hidrataciju cementa te se očekuje da prisutnost lignina u neizbijeljenim vlaknima uspori ili spriječi lokaliziranu hidrataciju cementa, a kasnije i krhkost vlakana. Međutim, pokazalo se da su izbijeljena vlakna jača i manje savitljiva od neizbijeljenih vlakana, a uz to su obično i lomljivija zbog uklanjanja lignina[13].



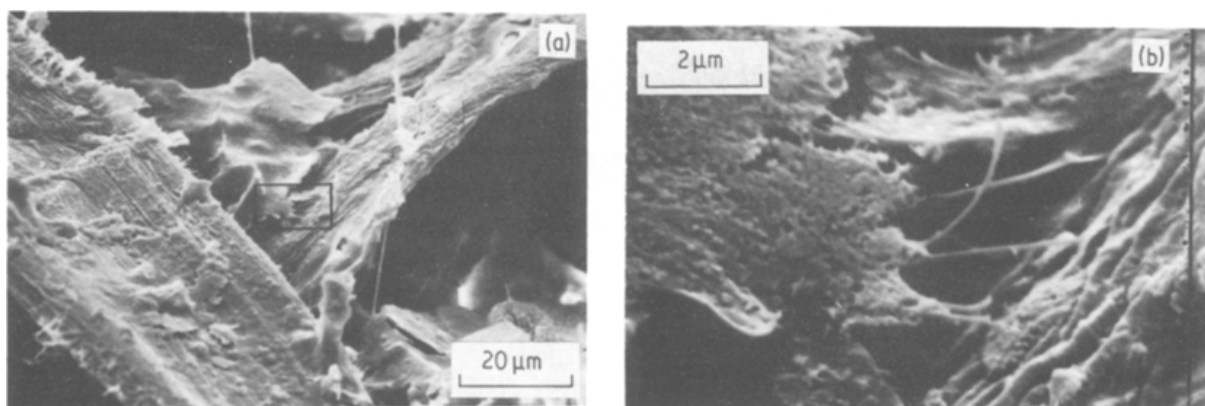
Slika 5. SEM mikrograf a) neizbijeljena vlakna (1200x), b) izbijeljena vlakna (1900x) [13]

### 3.2. Veze drvna vlakna – cement

Veza između drvnih vlakana i cementa može biti kemijska, fizikalna ili kombinacija obje veze. Za kemijsku vezu se smatra da je vodikova veza i/ili hidroksidni mostovi. Vodikove veze se mogu formirati između vlakana ili između vlakana i matrice cementa. Fizikalno povezivanje bi moglo nastati tijekom hidratacije cementa kada se formiraju kristali i međusobno se isprepliću. Kemijsku i fizikalnu interakciju se može opisati u 3 koraka: prva faza je kemijska i njoj odgovara rana reakcija hidratacije drvnih vlakana s cementom. Druga faza je i kemijska i fizikalna kada cement počinje kristalizirati i čini matricu oko drveta. Konačna faza je fizikalna i mogla bi trajati nekoliko godina.

Tijekom hidratacije, kristali se isprepliću sa površinom drveta unutar stanice lumena i drugih otvora te, kako kristali rastu, rastu u bilo koje šupljine prisutne na drvnim vlaknima. Isto tako, kako matrica cementa postaje snažnija, vlakna mogu postati krhka.

Snaga veze između drvnih vlakana i cementa određuje svojstva kompozita i ovisi o vrsti drva, obradi vlakana i aditiva u smjesi. Neki od glavnih parametara koji utječu na interakciju drvnih vlakana i matrice kompozita su geometrija vlakana, vrsta vlakana, površinske karakteristike vlakana, orijentacija vlakana, volumen i ukupna trajnost vlakana[14].



*Slika 6.* SEM prikaz veze između vlakana i veze između vlakna i cementne matrice u komercijalnoj cementnoj ploči sa vlaknima [15]

Glavni problem kod konstruiranja drvo-cementnih ploča je kompatibilnost ova dva materijala te nedostatak potpunog razumjevanja njihovih mehanizama vezivanja. Postoje mehanički i kemijski mehanizmi vezivanja, od kojih su posebnu raspravu izazivali kemijski mehanizmi. Utjecaj povezivanja drva i cementa ovisi o mnogo faktora, od kojih najveći utjecaj imaju vrsta

drva i sezona sječe. Uz to, drvo sadrži mnoge inhibitorne tvari (hemiceluloza, škrob, fenoli, hidroksilirane karboksilne kiseline) koje se mogu otopiti i utjecati na cementnu kristalizaciju te spriječiti formiranje cementnih hidrata.[16,17].

Jednostavni drveni šećeri mogu migrirati na površinu drva tijekom sušenja. Budući da ti šećeri sadrže hidroksilne i karboksilne funkcionalne skupine, mogu stvarati komplekse s kalcijem, aluminijem i željezom u cementu što može usporiti ili čak poremetiti reakcije kristalizacije. Ovakvim reakcijama se može oslabiti mehanička i kemijska veza između drva i cementa.

Komponente drva mogu biti također otopljene ili razgrađene kalcijevim hidroksidom koji se formira za vrijeme cementne hidratacije. Početna hidratacija cementa daje kalcijev hidroksid te cementna pasta postaje alkalna ( $\text{pH}=12,5$ ). Budući da je hemiceluloza nekristalična i topljiva u alkalima, može se otopiti u cementnoj pasti i utjecati na cementnu kristalizaciju.

Nepolarni ekstraktivni spojevi, poput terpena, smole i masti, također mogu migrirati na površinu drva tijekom sušenja. Ovaj hidrofobni površinski sloj može smanjiti vodikovu vezu između drva i cementa, a s time i površinsku vezu. Fenolni spojevi, poput tanina, imaju sposobnost stvaranja kompleksa s metalnim ionima u cementu i potencijalno spriječavaju normalne reakcije hidratacije.

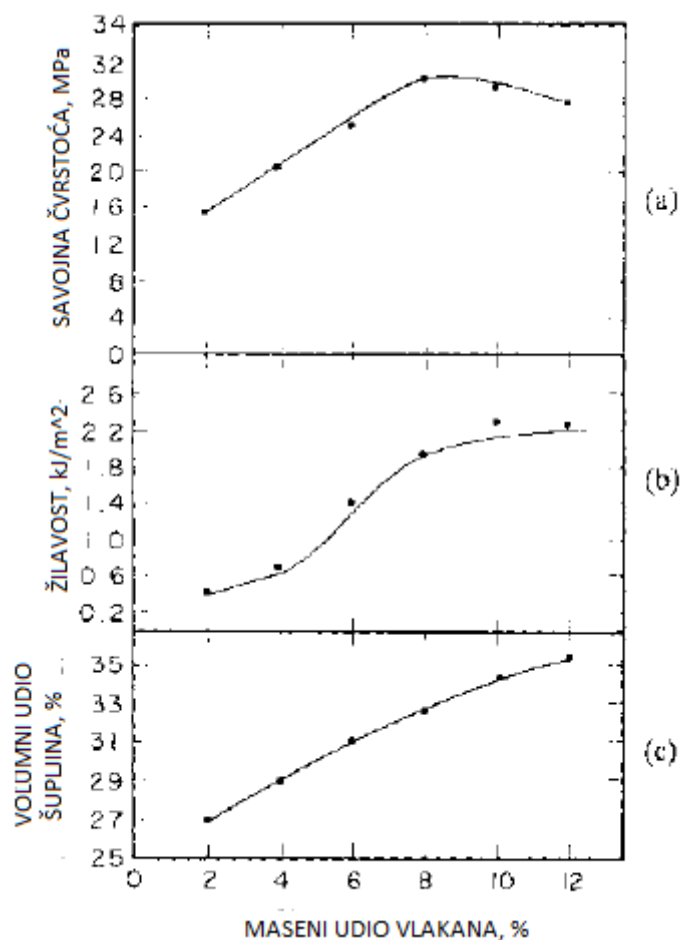
Meka drvena građa je obično kompatibilnija s cementom nego tvrda drvena građa, mada i tu postoje iznimke[18].

### **3.2. Mehanička svojstva**

Kao što je već rečeno, u razmatranju primjene celuloznih vlakana za pojačavanje cementa, pozornost treba usmjeriti na potencijalno štetan utjecaj pojedinih vrsta vlakana. Posebno se misli na usporavanje hidratacije cementa različitim organskim spojevima iz vlakana, osobito šećerima. Pri korištenju celuloznih vlakana, pokušavaju se optimizirati svojstva kompozita promjenom sadržaja vlakana i njihovom kvalitetom kroz promjene u procesu primjene pulpe, a isti tako i površinskom obradom kako bi se poboljšala povezanost vlakana i matrice cementa[11].

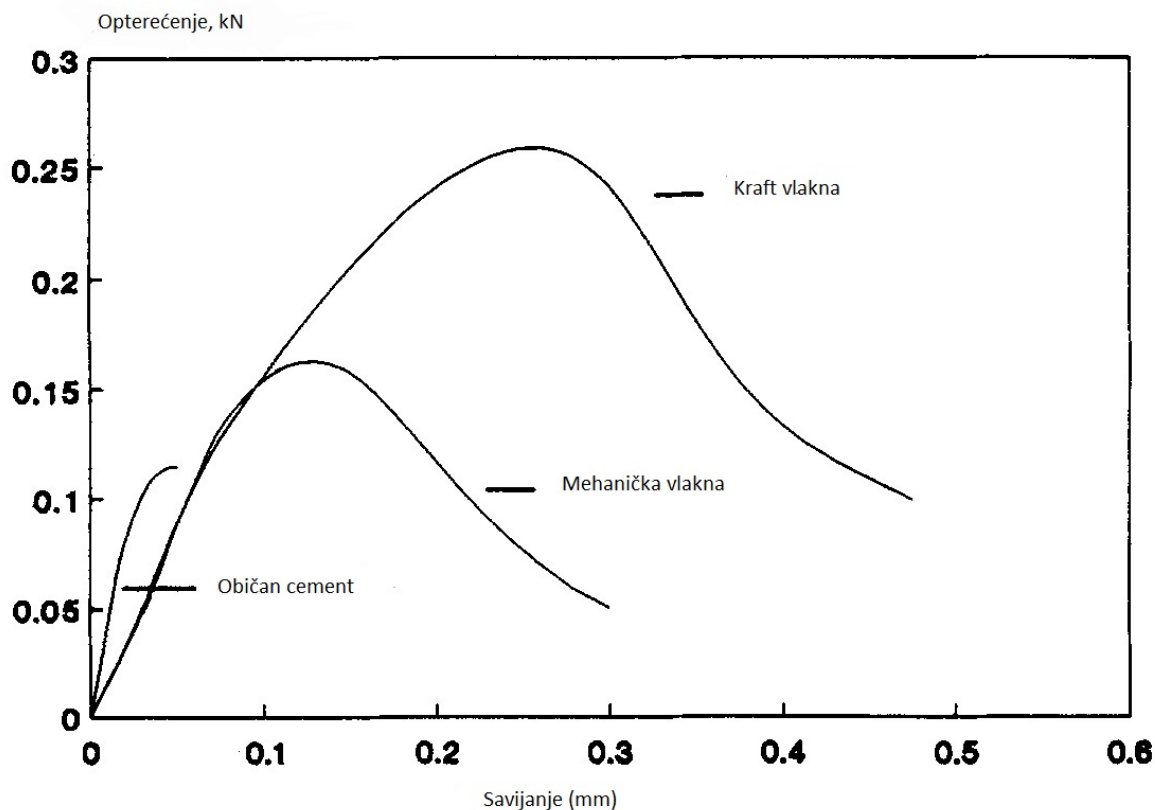
### 3.3.1. Savojna čvrstoća i žilavost

Učinci udjela vlakana na savojnu čvrstoću pokazuju maksimum u rasponu od 8-12% po masi (slika 6.a). Do toga dolazi jer je povećanjem udjela vlakana neutralizirano povećanje udjela vlage. Izvan optimalnog udjela vlakana dolazi do nepogodnog učinka pri kojem je utjecaj poroznosti veći od pojačanog djelovanja dodanih vlakana[11].



Slika 7. Efekt masenog udjela celuloznih vlakana na savojnu čvrstoću, žilavost i volumni udio šupljina [11]

Soroushian i sur. [4] su pokazali kako su savojna čvrstoća i žilavost drvno-cementnih kompozita viša nego za čisti cement (slika 8).

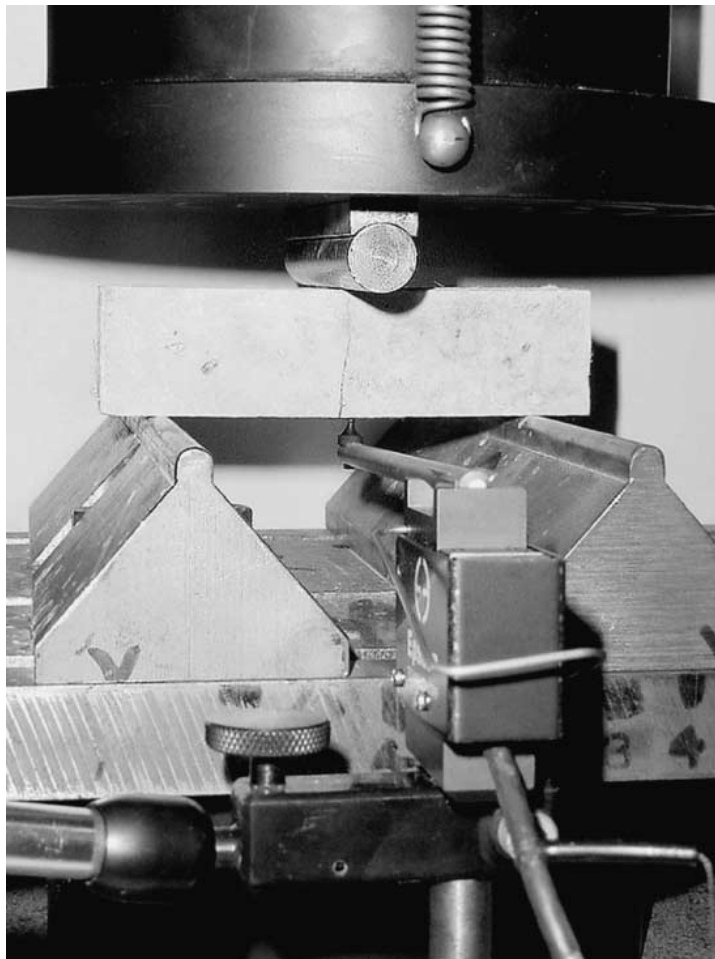


Slika 8. Krivulja savijanja, opterećenje – otklon [4]

Soroushian i Marikunte [12] su pokazali kako čvrstoća savijanja opada s porastom sadržaja vlage u cementnim kompozitima s drvnim vlaknima te da suhi cementni kompoziti sa drvnim vlaknima imaju manju čvrstoću savijanja od vlažnih kompozita. Do toga, prema mikrosturkturinom studiju, dolazi zbog toga što se povećanjem vlažnosti povećava sklonost izvlačenja vlakna, dok se sušenjem potiče pucanje vlakana. Zbog toga povećanjem vlage kompoziti imaju veće žilavosti i niže savojne čvrstoće.

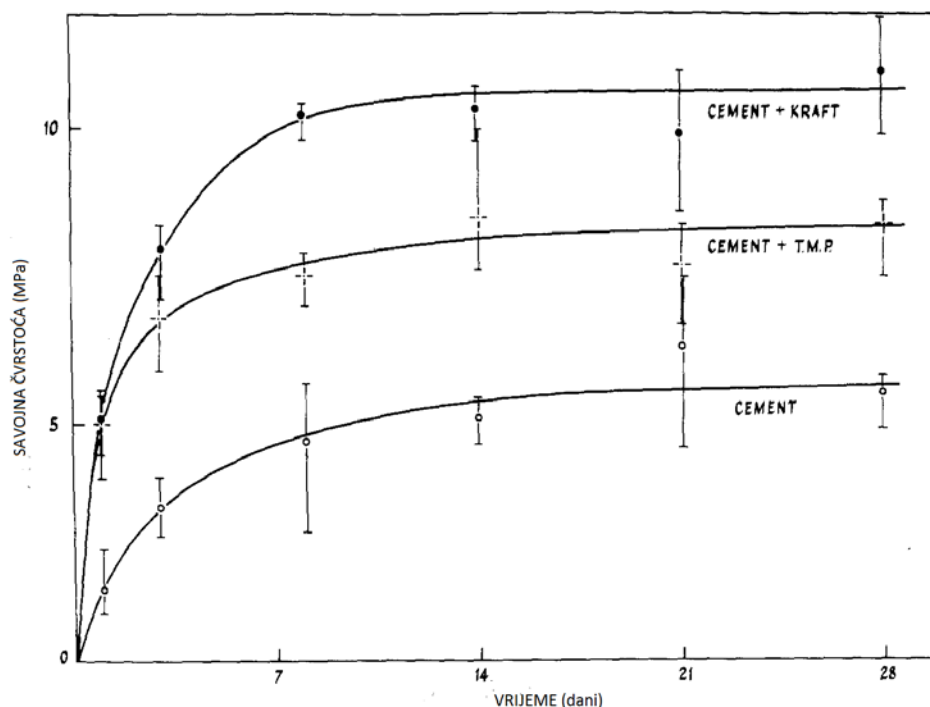
Blankenhorn i sur. [13] su proučavali kako različite vrste vlakana utječu na žilavost i savojnu čvrstoću. Koristili su cementne kompozite s vlaknima tvrde drvene građe, kraft meke drvene građe i novinskog papira. Savojne čvrstoće za sve vrste drvnih vlakana u kompozitima su veće nego za čisti cement te je došlo i do poboljšane žilavosti kod kompozita s drvnim vlaknima naspram čistog cementa. Međutim, malo višu vrijednost savojne čvrstoće imaju kompoziti s tvrdom drvnom građom. Razlog tomu je što su vlakna tvrde drvene građe kraća te je njihov broj u jedinici volumena ili mase veći te mogu premošćivati mikropukotine u razvoju unutar matrice kompozita. Kod žilavosti, veće vrijednosti imaju kompoziti s vlaknima

meke drvene građe zbog dužih vlakana koji imaju veću kontaktnu površinu sa cementnom matricom.



*Slika 9. Uređaj za ispitivanje savijanja [14]*

Primijećene su i značajne razlike u jakosti cementnog kompozita ovisno o načinu dobivanja drvnih vlakana. U kraft postupku je učinkovitije uklanjanje hemiceluloze i lignina te je stanični zid manje ukočen, a vlakna propadaju u vrpčaste strukture u kompozitu. U polukemijskom i mehaničkom postupku, ostaje više lignina u vlaknima i ona zadržavaju svoju cilindričnu strukturu i lumen ostaje otvoren. Stoga, uzrok boljeg pojačanja cementa bi mogla biti u kompaktnijoj prirodi propalih vlakana.



Slika 10. Utjecaj načina dobivanja pulpe (kraft ili TMP) na savojnu čvrstoću cementnih kompozita sa drvnim vlaknima [20]

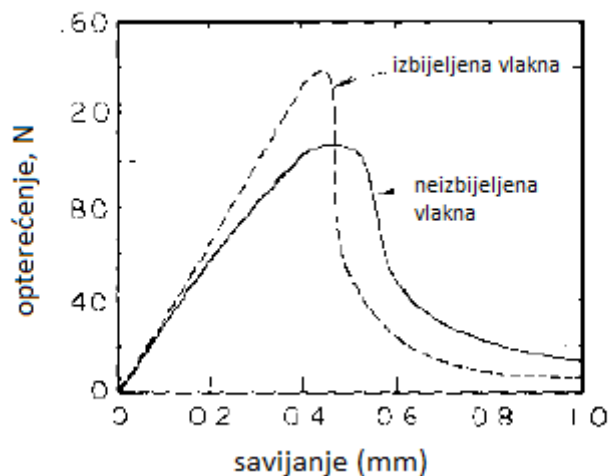
U nekoliko studija je zabilježen učinak površinske obrade celuloznih vlakana na poboljšanje interakcija između vlakana i cementa.

Blankenhorn i sur. [13,15] su ispitivali mehanička svojstva kompozita cementa s vlaknima tretiranim akrilnom i alkil-alkoksi-silan vodenom otopinom, kao i sa otopinama natrijeva silikata, kalijeva silikata i silana. Dobiveni rezultati ukazuju da od ovih kemijskih obrada, svaka bolje reagira sa različitom vrstom vlakana. Tretmani mogu osigurati povećanje snage savijanja i čvrstoće u odnosu na netretirana vlakna, međutim promjene nisu jako velike, te ponekad mogu dovesti i do smanjenja svojstava.

### 3.3.2. Utjecaj izbjeljivanja

Utjecaj na mehanička svojstva ima i izbjeljivanje kraft celuloznih vlakana koje se provodi kako bi se uklonila mala količina lignina koji se zadržao nakon kraft pripreme vlakana. Izbjeljivanje dovodi do povećanja savojne čvrstoće i modula elastičnosti, te smanjuje žilavost. Do toga dolazi zbog različitih oblika zakazivanja u kojima izbijeljena vlakna postaju

nestabilnija i krhkija s naglim padom nakon što je dostignuto maksimalno opterećenje tijekom testa savijanja, kao što je prikazano na slici 10.



Slika 10. Općenita krivulja opterećenja – otklon za izbiježjena i ne izbiježjena vlakna u cementnom kompozitu [12]

Razlike u ovom ponašanju su vjerojatno rezultat veće krutosti i smanjene čvrstoće izbiježenih vlakana. Također, do istog zaključka se može doći i promatranjem veza između vlakana i cementa. Izbiježivanjem se nastoji smanjiti sadržaj lignina i drugih kemijskih spojeva koji bi mogli ometati vezu između vlakana i cementne matrice. Izbiježjivane, dakle, poboljšava vezanje vlakana s matricom te se može očekivati veća snaga i krutost, ali niža čvrstoća[12].

### 3.3.3. Utjecaj vlage

Važno je napomenuti i utjecaj vlage na vlakna. Naime, kako su vlakna osjetljiva na promjene vlage, to se odražava i na mehanička svojstva istih, kao i na njihove dimenzije. Drvena vlakna su higroskopna, uzimaju vlagu mokrom okruženju i daju je sušem. Kao rezultat, drvena vlakna nabubre s povećanjem vlage i smanje se s njenim gubitkom, a ta promjena se javlja prvenstveno dijametralno i malom promjenom dimenzija u uzdužnom smjeru. Zbog oticanja i smanjenja vlakana tijekom vlaženja i sušenja može doći do promjena u kontaktnom pritisku na granici između vlakana i cementne matrice te uzrokovati promjene u stvarnim vezama te vlaženjem, vlakna gube krutost i dobivaju duktilnost.



Promjene mehaničkih svojstava zbog vlage su popraćene promjenama načina loma, promjenama u svojstvima vlakana i veza između vlakana i matrice cementa. U mokrim kompozitima je učestalije izvlačenje vlakana, dok u suhim kompozitima prevladava lom vlakana s malim udjelom izvlačenja. S nižim sadržajem vlage, vlakna su tvrđa i krhkija te je veza između njih i cementne matrice jača, što može biti rezultat vodikovih mostova. U mokrim kompozitima, prelom vlakana je popraćen smanjenjem površine poprečnog presjeka vlakana i njihovim uvijanjem i raspadom, što je povezano s duktilnim ponašanjem mokrih vlakana. U suhim kompozitima nema značajnog smanjenja površine poprečnog presjeka isprekidanog vlakna te je vanjski sloj vlakana uklonjen, umjesto da je ponovno povezan na graničnom dijelu, što ukazuje na jaku vezu između vlakana i cementne matrice. [12]

## 4. Zaključak

Ovim preglednim radom prikazana je važnost poboljšanja svojstava cementa drvnim vlaknima, kao i važnost načina obrade vlakana.

Za što bolja mehanička svojstva cementnih kompozita s drvnim vlaknima potrebno je uzeti u obzir niz faktora u procesu obrade drvnih vlakana. Najbolji učinak se postiže kraft obradom vlakana pomoću koje se uklanja sav lignin.

Zbog higroskopsnosti vlakana, sadržaj vlage bi trebao biti što manji. S time vlakna ne gube na krutosti niti postaju rastezljiva te su jače povezana s matricom cementa.

Postiže se veća savojna čvrstoća kompozita i veća žilavost.

## 5. Literatura:

- [1] X. Xie, Z. Zhou, M. Jiang, X. Xu, Z. Wang, D. Hui, Cellulosic fibers from rice straw and bamboo used as reinforcement of cement-based composites for remarkably improving mechanical properties, *Composites Part B* **78** 2015, 153-161
- [2] A. Quiroga, V. Marzocchi, I. Rintoul, Influence of wood treatments on mechanical properties of wood-cement composites and of *Populus Euroamericana* wood fibers, *Composites Part B* **84** 2016, 25-32
- [3] Ö. Andiç-Çakir, M. Sarikanat, H. Bahadır Tüfekçi, C. Demirci, Ü. Halis Erdoğan, Physical and mechanical properties of randomly oriented coir fiber–cementitious composites, *Composites: Part B* **61** 2014, 49-54
- [4] P. Soroushian, S. Marikunte, J.P. Won, Wood fiber reinforced cement composites under wetting – drying and freezing – thawing cycles, *Journal of Materials in Civil Engineering* **6** 1994, 595– 611
- [5] <http://www.cemex.hr/Povijestcementaibetona.aspx> (pristup 14. rujna 2016.)
- [6] D. Vrkljan, M. Klanfar, Cement, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 2010.
- [7] <http://www.cemex.hr/Userfiles/pdf/Tehnicke%20upute/CEM%20I%2042,5%20R-SvKajo.pdf> (pristup 14. rujna 2016)
- [8] <http://www.cement.org/cement-concrete-basics/how-cement-is-made> (pristup 14. rujna 2016)
- [9] P. Soroushian, Jong-Pil Won, M. Hassan, Durability characteristics of CO<sub>2</sub>-cured cellulose fiber reinforced cement composites, *Construction and Building Materials* **34** 2012, 44-53
- [10] M. Fan, P. Bonfield, J. Dinwoodie, Nature and behaviour of cement bonded particleboard: structure, physical property and movement, *Journal of Materials Science* **41** 2006, 5666-5678

- [11] A. Bentur, S. Mindess, Fibre Reinforced Cementitious Composites, New Yorks, 2007, 429-466
- [12] P. Soroushian, S. Marikunte, Moisture effects on flexural performance of wood fiber-cement composites, *Journal of Materials in Civil Engineering* 1992, 275-291
- [13] P. R. Blankenhorn, B. D. Blackenhorn, M. R. Silsbee, M. DiCola, Effects of fiber surface treatments on mechanical properties of wood fiber–cement composites, *Cement and Concrete Research* **31** 2001, 1049-1055
- [14] B. J. Mohr, H. Nanko, K. E. Kurtis, Durability of kraft pulp fiber–cement composites to wet/dry cycling, *Cement and Concrete Composites* **27** 2005, 435-448
- [15] J. L. Pehanich, P. R. Blankenhorn, M. R. Silsbee, Wood fiber surface treatment level effects on selected mechanical properties of wood fiber–cement composites, *Cement and Concrete Research* **34** 2004, 59-65
- [16] R. S. P. Coutts, P. Kightly, Bonding in wood fibre-cement composites, *Journal of materials science* **19** 1984, 3355-3359
- [17] P. Tittlein, A. Cloutier, B. Bissonnette, Design of a low-density wood–cement particleboard for interior wall finish, , *Cement and Concrete Composites* **34** (2012), 218-222
- [18] M. Fan, M. Kon Ndikontar, X. Zhou, J. N. Ngamveng, Cement-bonded composites made from tropical woods: Compatibility of wood and cement, *Construction and Building Materials* **46** (2012), 135-140
- [19] D. P. Miller, A. A. Moslemi, Wood-cement composites: effect of model compounds on hydration characteristics and tensile strength, *Wood and Fiber Science* **4** 1991, 472-482
- [20] M. D. Campbell, R. S. P. Coutts, Wood fibre-reinforced cement composites, *Journal of materials science* **15** 1980, 1962-1970